

Japanese Patent No. 22880/1968

(JP-43-22880B)

Claims

5 1. A process for producing a high-viscosity
carboxymethyl cellulose or an alkali salt thereof, which
comprises

 adding monochloroacetic acid or a salt thereof to
a carboxymethyl cellulose or an alkali salt thereof being
10 in a wetting condition with an organic solvent or water,
wherein the amount of the monochloroacetic acid or the salt
thereof corresponds to 0.1 to 3% of the carboxymethyl
cellulose or the alkali salt thereof, and

 drying the resulting mixture by heating.

高粘度カルボキシメチルセルローズの製造方法

特 願 昭 39-74539
 出 願 人 昭 39. 12. 30
 発 明 者 山中康男
 江津市郷田1280
 同 萩野政男
 同 所
 出 願 人 山陽パルプ株式会社
 東京都千代田区丸の内1の2地虎
 代 表 者 難波経一
 代 理 人 弁理士 神谷和一

発明の詳細な説明

本発明は、高粘度カルボキシメチルセルローズまたは、そのアルカリ塩を簡単に製造する方法に係るものである。

カルボキシメチルセルローズまたは、そのアルカリ塩（ナトリウム、カリウムもしくはアンモニウム塩）は、その水溶液の粘度が、他の同族系の水溶性繊維素誘導体、例えばヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルメチルセルローズおよびメチルセルローズなど比べてすぐれており、比較的価安かつ容易に製造できることから、広く各種の用途に供せられている。従つて、高粘度の水溶液を与えるカルボキシメチルセルローズまたはそのアルカリ塩の製造に関しては、幾多の方法が提案されているが、その用途の拡大進展に伴ない益益増大する技術的ならびに経済的からの諸要望をみたすことはできない。

以上に鑑み、本発明者は、種種研究の結果、カルボキシメチルセルローズまたは、そのアルカリ塩の製造過程において、それが加熱乾燥に付される前の湿潤状態にあるとき、モノクロル酢酸、またはその塩から選ばれた少なくとも1種の化合

*



いま、本発明の方法と酸性加熱乾燥法との効果を、処理されたNa・CMCの1%水溶液の粘度と、そのpH値とについてみると、第1表および第2

*物を少量添加し、しかる後加熱乾燥すれば、容易に、しかも、各種エーテル化度のものでも、高粘度の水溶液を与え得るものとなる事実を発見し、本発明をなすに至つた。

以下、本発明を説明するに便利のために、カルボキシメチルセルローズまたは、そのアルカリ塩の代表例として、カルボキシメチルセルローズのナトリウム塩（以下「Na・CMC」という）をとりあげ、またモノクロル酢酸、もしくはその塩（例えばアルカリ塩）の代表例として、モノクロル酢酸（以下「MCIA」という）と、モノクロル酢酸ソーダ（以下「MCIA-Na」という）をととりあげて、本発明につき詳細に説明する。

本発明の方法において、湿潤状のNa・CMCにMCIAを少量添加した後加熱乾燥するとき、容易に高粘度Na・CMCと化するのは、添加したMCIAにより、Na・CMCのグリコール酸基と水酸基が結合し、ラクトン結合または分子間エステル化して一種の架橋結合（以下「ラクトン結合」という）が促進されるためと考えられる。従来、Na・CMCを酸性下に長時間加熱乾燥すると、ラクトン結合し、水不溶、アルカリ可溶の性質を示すことが知られているが、この反応は比較的強度の酸性下において進行するもので、pH 6~7程度では実質的に殆ど反応は行なわれないものとされ、従つて、このような比較的強い酸性下に加熱乾燥されたNa・CMCのpH値は相当低いものである。しかるに、本発明においては、処理されたNa・CMCのpH値が後記するように、約6~7の範囲にあるのであるから、前記従来の酸性加熱乾燥法と、その作用効果の異なるものである。これは、本発明の方法において添加されたMCIAが、Na・CMC繊維中に浸透したうで、その内部において、加熱によつて次のような分解を起し、部分的に強度の酸性を呈することにより、反応が進行するためと考えられる。

表に示すとおりである。

この場合の試料Na・CMCは、銅安粘度7.0、α-セルローズ含有率91.0%の針葉樹木材バ

ルブを原料とし、イソプロピルアルコールを媒体とする溶媒法で反応したのち、80%メタノールで洗浄、乾燥して精製品としたものである。そして、実験の方法は、本発明の方法では、計算量のMCIA-Naを試料Na・CMCの30%量に相当する80%メタノールに溶解したのち、試料Na・CMCと混合し、80℃に5時間乾燥した。この結果は第1表に示す。一方、対照の酸性加熱乾燥法では、試料Na・CMCを80%(%は重量%を示す。以下同様)メタノール中に懸濁したの*

ち、酢酸でpH値を調整し、常温で60分間放置後、固形分濃度60%まで脱液し、80℃に5時間乾燥した。その結果を第2表に示す。

この結果によれば、酸性加熱乾燥法では、強度の酸性において始めて若干の粘度上昇を示すにすぎないが、本発明の方法では、少量のMCIA-Naによつて正確かつ大巾な粘度上昇を示したうえに、pH値の移動は小さいという工業的にすぐれた効果を奏することは明らかである。

第1表 本発明の方法の場合

試料 処理結果 MCIA-Na添加率 (%)	エーテル化度 0.60			エーテル化度 0.70			エーテル化度 0.80		
	1%水溶液 (25℃)			1%水溶液 (25℃)			1%水溶液 (25℃)		
	粘度(cp)	pH	透明度	粘度(cp)	pH	透明度	粘度(cp)	pH	透明度
0.00	360	7.0	90	260	7.0	290	160	7.0	300以上
0.05	400	6.9	80	270	6.9	270	180	6.9	同上
0.10	450	6.9	70	300	6.9	240	200	6.8	同上
0.50	740	6.8	60	490	6.7	200	270	6.7	同上
1.00	450	6.6	40	630	6.5	110	440	6.5	240
1.50	300	6.4	30	470	6.4	80	460	6.3	150
2.00	140	6.2	25	330	6.2	50	390	6.2	90
3.00	50	6.1	20	140	6.1	30	220	6.1	60
4.00	20	6.0	15	90	6.0	20	140	6.0	50

注：MCIA-Na添加率はNa・CMCに対するものである。

第2表 酸性加熱乾燥法の場合

試料 処理結果 80% メタノール中 での調整pH値	エーテル化度 0.60		エーテル化度 0.70		エーテル化度 0.80	
	1%水溶液 (25℃)		1%水溶液 (25℃)		1%水溶液 (25℃)	
	粘度(cp)	pH	粘度(cp)	pH	粘度(cp)	pH
7.0	360	6.8	260	6.9	160	7.0
6.0	390	5.7	300	5.8	190	5.8
5.0	430	4.9	350	5.0	220	4.9

前記第1表の実験例においては、本発明の方法を、精製Na・CMCに対して、MCIA-Naをメタノール溶液として使用し、80℃に5時間加熱乾燥の条件を採用した場合につき説明したが、これは1例であつて、本発明は、それらの条件に限定されるべきものではない。

本発明におけるモノクロル酢酸あるいはその塩の添加は、次に示すいずれの前記原料繊維素エーテルの製造過程における加熱乾燥処理に際して行なつてもよく、また一旦加熱乾燥して粉末とした後であつてもよく、要はNa・CMCが有機溶媒もしくは水によつて湿潤された状態にあるとき添

加され、この添加後に加熱乾燥が施されればよいとするものである。

エーテル化→脱液→加熱乾燥→粉碎

エーテル化→脱液→加熱乾燥→精製→加熱乾燥→粉碎

エーテル化→精製→脱液→加熱乾燥→粉碎

また、添加すべきモノクロル酢酸またはその塩は、それぞれ単独で使用しても、混合して使用してもよい。また、これらは純粋であることを必ずしも必要とせず、これらを主成分として含有するものでよく、例えば約半量程度までのジクロル酢酸またはその塩を含むものでもよい(後記第4表

参照)。そして、これの添加操作は、予めこれを有機溶媒もしくは水に添加したものを前記原料繊維素エーテルに添加しても、あるいは繊維素エーテルが上記媒体により湿潤されたものに、固体状態、例えば粉末状で添加してもよい。そして、これの添加量は、繊維素エーテルに対し、少なくとも0.1%以上であることを要し、それ以下では実際上の効果は発揮されない。しかし、3.0%以上になるとかえつて低粘度のものが得られることになるので、本発明においては0.1%以上3.0%以下で、高粘度繊維素エーテルが得られる程度の少量を使用する。

次に、加熱乾燥における加熱温度は約60～180℃程度、好ましくは80～110℃であり、時間も約30分間～30時間の範囲で、高温で短時間、低温で長時間加熱乾燥する。

本発明の方法によつて得られたNa・CMCは、ラクトン結合によりCMCのグリコール酸基の1部が封鎖されるので、それに相当する率だけ低エーテル化Na・CMCの性質を示すことになる。しかし、それとともにラクトン結合Na・CMCの特性をもつことになり、純粋なNa・CMCとは若干異なつた性質、例えば非ニュートン粘度が幾分強くなり、ことに比較的高エーテル化Na・CMCを処理した場合には、高重合度ポリアクリル酸ソーダ(重合度4万)とか、ポリリン酸カリ(KPO₃として重合度約5万)などに類似した粘性をもつに至る。このように、本発明の方法によつて得られたラクトン結合含有Na・CMCは、高粘度であるとともに、粘性は若干変化するが、この性質は少なくとも現在開発されているNa・CMCの用途面

において、害障となるようなものではなく、むしろ一部の用途、例えば捺染糊などにおいては、染着色相の鮮明度などに可成りの好結果がみいだされる。

なお、本発明において用いられる添加物、MCIA、MCIA-Naなどは、通常のNa・CMC製造法で、とくにそのエーテル化反応条件の如何によつては、未反応物として反応終了物中に残存することもあるが、これはエーテル化反応後の脱液、または引続いて実施される精製操作によつてほとんど除去されるし、またNa・CMCの製造条件そのものが強アルカリ性下の反応であることから、そのほとんどはNaOHと反応してグリコール酸ソーダとなり、MCIAまたはMCIA-Naとして残存する可能性は非常に少なく、かりに存在しても、Na・CMCに対し0.1%よりはるかに少ない量であると推定される。従つて、本発明は、上記と全く別異のものである。

実施例 1

50ℓニーダーを使用し、仕込原料パルプ絶乾2Kgで、第3表の条件のもとに、いわゆる溶媒法によつてNa・CMC化の反応を進め、反応終了後酢酸で過剰のアルカリを中和したのち、遠心脱水機で固形分70%まで脱液し、80℃に5時間加熱乾燥して粗製Na・CMCを得た。この粗製Na・CMCはその4倍量の80%メタノールに常温で30分間浸漬後、固形分70%まで脱液し、さらにこの操作を3回繰返して不純塩を溶解除去し、固形分70%で、80%メタノール30%を含有する湿潤精製Na・CMCを得た。

第 3 表 Na・CMC 製造条件

原 料	パ	ル	ブ	反 応 条 件	収 得	Na・CMC						
名 称	α-セル ローズ (%)	銅安 粘度	パルプ 仕込量 (Kg)	MClA NaOH グルコース1モル 当りのモル数	反応中反 応媒体の 気相(対パルプ)	マ-セル化 エ-テル化 反応後粗製 Na・CMC (Kg)	精製Na・CMC (絶乾) (Kg)					
1 針葉樹				0.75	1.72		1.65	1.25				
2 高重合度	96	9.5	2	0.95	2.09	窒素 ガス	80 % イソプロピル アルコール	20℃ 2時間	70℃ 2時間	酢 酸	1.83	1.30
3 木材パルプ				1.20	2.52	4 倍					2.12	1.35
4 針葉樹				0.75	1.72						1.65	1.25
5 中重合度	91	7.0	"	0.95	2.09	"	"	"	"	"	1.83	1.30
6 木材パルプ				1.20	2.52						2.12	1.35
7 針葉樹				0.75	1.72						1.65	1.25
8 低重合度	92	4.6	"	0.95	2.09	"	"	"	"	"	1.83	1.30
9 木材パルプ				1.20	2.52						2.12	1.35

(4)

特公 昭43-22880

上記湿潤精製Na・CMCをニーダー中で攪拌しながら、それに規定量のMClA-Na粉末を添加し、さらに、常温で30分間攪拌を続けたのち、そのままとりだして80℃に5時間乾燥して粉碎した。

得られたNa・CMCの1%水溶液の粘度とpH^{*}

^{*}値を第4表に示す。なお本発明法処理の試料となつた上記精製湿潤Na・CMCをそのまま80℃に5時間乾燥して得られた一般法Na・CMCの粘度とpHを、比較値として併記した。

第4表の結果から本発明法の効果が判定される。

第 4 表

No.	原料パルプ	試料Na・CMC のエーテル化度	本 発 明 法 試料中のNa・CMC分に対する DCIA 30%を含む MClA-Naの添加率(%)	Na・CMC		一般法 Na・CMC	
				1%水溶液(25℃)		1%水溶液(25℃)	
				粘 度(cp)	pH	粘 度(cp)	pH
1	針 葉 樹	0.60	0.7	3000	6.8	1500	7.0
2	高重合度	0.70	1.3	2300	6.6	1000	7.0
3	木材パルプ	0.80	2.0	1800	6.5	600	7.1
4	針 葉 樹	0.60	0.7	750	6.8	360	7.1
5	中重合度	0.70	1.3	630	6.6	260	7.0
6	木材パルプ	0.80	2.0	460	6.5	160	7.0
7	針 葉 樹	0.60	0.7	350	6.8	180	7.1
8	低重合度	0.70	1.3	200	6.6	120	7.1
9	木材パルプ	0.80	2.0	120	6.5	70	7.0

注： DCIAはジクロル酢酸

なお、上記方法によつて得られた若干酸性のNa・CMCに、0.3~1.0%相当量の重曹を配合すると、pHは7.0~7.2に補正され、しかも、品質的になんらの変化もなかつた。

実施例 2

実施例1と同様にして得られた固形分濃度70%の湿潤粗製Na・CMCに規定量のMClA-Na粉末を添加し、ニーダーでよく混和したのち、80℃に5時間加熱乾燥して、粉碎した。

得られたNa・CMCの1%水溶液の粘度とpH値を第5表に示す。なお、同じ湿潤粗製Na・CMC^{*}

^{*}をそのまま80℃に5時間乾燥して粉碎して得た一般法Na・CMCの粘度とpHを比較値として併記して、第5表に示す。

なお、本実施例に試料として用いた粗製Na・CMCは、酢酸ソーダ、NaCl、グリコール酸ソーダなどの不純塩を約20~30%(固形物中)含有しており、それらが一種の緩衝剤となつて、MClA-Naの効果を抑制する。従つて、本実施例においては、その効果の減少に相当する量だけ添加するMClA-Naを増加した。

第 5 表

No.	原料パルプ	試 料 Na・CMC		本 発 明 法 試料中の純Na・CMC に対するMClA-Na の添加率(%)	Na・CMC		一般法 Na・CMC	
		純度(%)	エーテル化度		1%水溶液(25℃)		1%水溶液(25℃)	
					粘 度(cp)	pH	粘 度(cp)	pH
1	針葉樹	79	0.60	0.65	450	6.9	350	6.9
2	高重合度	74	0.70	1.20	250	6.8	200	6.9
3	木材パルプ	66	0.80	2.00	130	6.7	90	7.0
4	針葉樹	79	0.60	0.65	160	6.8	130	6.9
5	中重合度	74	0.70	1.20	130	6.7	100	7.1
6	木材パルプ	66	0.80	2.00	70	6.7	50	7.1
7	針葉樹	79	0.60	0.65	90	6.9	60	7.0
8	低重合度	74	0.70	1.20	60	6.9	40	6.9
9	木材パルプ	66	0.80	2.00	45	6.8	30	6.9

実施例 3

実施例2において得られた本発明法Na・CMCならびに一般法Na・CMCのそれぞれを、4倍量の80%メタノールに常温で30分間浸漬後、固形分70%まで脱液し、さらに、この操作を3回繰返して不純塩を溶解除去したのち、80℃で5^{*}

^{*}時間乾燥、粉碎して精製Na・CMCとしたもの、ならびに一般法精製Na・CMCの1%水溶液の粘度とpHを第6表に示す。

これによると、実施例1の場合より若干の低効率となるが、本発明法の効果は十分に証明されている。

第 6 表

No.	原料パルプ	試料Na・CMC のエーテル化度	本発明法Na・CMC 1%水溶液(25℃)		一般法Na・CMC 1%水溶液(25℃)	
			粘度(cp)	pH	粘度(cp)	pH
1	針葉樹	0.60	2300	6.9	1500	7.0
2	高重合度	0.70	1800	6.8	950	7.0
3	木材パルプ	0.80	900	6.6	600	7.1
4	針葉樹	0.60	650	6.8	350	7.1
5	中重合度	0.70	550	6.7	260	7.1
6	木材パルプ	0.80	350	6.6	170	7.0
7	針葉樹	0.60	250	6.9	190	7.0
8	低重合度	0.70	180	6.8	130	7.0
9	木材パルプ	0.80	100	6.7	60	7.1

実施例 4

まず、実施例1の第3表に示された条件でNa・CMC化反応を進め、酢酸で中和し、これに計算量の純イソプロピルアルコールと水を追加して、反応物中のイソプロピルアルコールと水をも含めて、イソプロピルアルコール濃度を55%となし、その液量を粗製Na・CMC相当量の7倍量とした。これを常温に60分間攪拌したのち、固形分濃度50%まで脱液し、準精製湿潤Na・CMC^{*}

^{*}を得た。

この準精製湿潤Na・CMCに規定量のMClA-Naを添加し、ニーダーでよく混合したのち、80℃で5時間加熱乾燥して粉碎した。

得られたNa・CMCの1%水溶液の粘度とpHを第7表に示す。別に、前記準精製湿潤Na・CMCをそのまま80℃に5時間加熱乾燥粉碎して得た一般法Na・CMCの1%水溶液の粘度とpHを併記した。

第 7 表

No.	原料パルプ	試料Na・CMC		試料中の純Na・CMCに 対するMClA-Naの 添加率(%)	本発明法Na・CMC 1%水溶液(25℃)		一般法Na・CMC 1%水溶液(25℃)	
		純度(%)	エーテル 化度		粘度(cp)	pH	粘度(cp)	pH
1	針葉樹	89	0.60	0.55	950	6.8	450	7.1
2	高重合度	85	0.70	1.08	550	6.7	300	7.1
3	木材パルプ	78	0.80	1.82	300	6.7	180	7.0
4	針葉樹	89	0.60	0.55	400	6.9	220	7.0
5	中重合度	85	0.70	1.08	250	6.7	160	7.0
6	木材パルプ	78	0.80	1.82	130	6.6	80	7.1
7	針葉樹	89	0.60	0.55	150	6.8	90	7.0
8	低重合度	85	0.70	1.08	90	6.7	60	7.1
9	木材パルプ	78	0.80	1.82	65	6.6	40	7.1

実施例 5

実施例1と同様にして得られた粗製Na・CMC

を、その7倍量の25%硫酸液中に浸漬し、常温に約2時間攪拌して、分散させたのちに脱液し、

さらに十分水洗して酸分のほとんどを除去した。
得られた微酸性のゲル状Na・CMCを水分60%まで脱液したのち、ニーダーを用いて、これに規定書のMClA-Na粉末を添加してよく混合した。これを80℃に約10時間乾燥したのち粉碎し、さらに1%水溶液とした場合、中性を示す*

*程度にNaHCO₃またはNa₂CO₃を添加した。

得られたNa・CMCの1%水溶液の粘度と、前記の試料とした20%硫酸処理後、水洗、脱液したゲル状Na・CMCに相当量のNa₂CO₃を添加したのち、乾燥、粉碎して得られた一般法のNa・CMCの粘度を第8表に併記した。

第 8 表

本 発 明 法

一 般 法

原料パルプ	試料Na・CMC のエーテル代度	試料中の純Na・ CMCに対する MClA-Naの添 加率 (%)	Na・CMC 粘 度 1%水溶液(25℃) (c.p.)	Na・CMC 粘 度 1%水溶液(25℃) (c.p.)
針葉樹	0.60	0.5	2000	700
高重合度	0.70	0.9	1400	480
木材パルプ	0.80	1.4	800	300
針葉樹	0.60	0.5	500	200
中重合度	0.70	0.9	300	130
木材パルプ	0.80	1.4	200	60
針葉樹	0.60	0.5	250	120
低重合度	0.70	0.9	180	80
木材パルプ	0.80	1.4	100	40

特許請求の範囲

1 有機溶剤または水で湿潤状態にあるカルボキシメチルセルローズまたはそのアルカリ塩に対し、カルボキシメチルセルローズまたはそのアルカリ

塩の0.1%～3%に相当するモノクロル酢酸もしくはその塩類を添加した後、加熱乾燥すること
を特徴とする高粘度カルボキシメチルセルローズ
またはそのアルカリ塩の製造方法。